Die Beeinflussung der Antimon-Schwefel-Gleichgewichte durch Erdalkalisulfide.

Ein Beitrag zur physikalischen Chemie der Phosphore.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Wilhelm Kroos
aus Peckeloh

Buch- und Kunstdruckerei Wilh. Postberg, Bottrop i. W.
1938

Als Dissertation angenommen am 23. April 1937.

Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Schenck.

Dekan: Prof. Dr. Wachtsmuth.

Tage der mündlichen Prüfung: 28. und 29. April 1937.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

Im Mittelpunkte der bekannten Untersuchungen P. Lenards über Phosphore stehen die chemisch besonders präparierten und an sich nicht leuchtenden Sulfide und Oxyde der Erdalkalien, in die ganz kleine Zusätze von Schwermetallsalzen in feiner Verteilung eingelagert sind. Trotz der zahlreichen Beobachtungen besonders der Heidelberger Schule (Lenard, Tomaschek u. a.) über die optische und elektrische Natur der Phosphore ist man über den Chemismus derselben noch im unklaren. Es ist als sicher festgestellt, daß eine der Bedingungen für das Zustandekommen der Leuchterscheinungen der kristalline Aufbau der Grundsubstanz ist. Nach Ansicht von R. Schenck[1]) kann Mischkristall- oder Komplexbildung des Schwermetallsalzes mit der Grundsubstanz von großer Bedeutung sein. Wie nämlich aus zahlreichen Untersuchungen R. Schencks hervorgeht[2]), lassen sich Oxyde und Sulfide von Schwermetallen durch an sich indifferente Zusätze von Aluminiumoxyd und Erdalkalisulfid aktivieren. Unter den Paaren befinden sich einige, welche im hochverdünnten Zustand Phosphore bilden. Maßgebend für die Aktivierung ist Mischkristall- oder Verbindungsbildung der reagierenden oder entstehenden Stoffe mit dem Fremdoxyd bzw. -sulfid. Die Größe der Stabilisierung läßt sich durch Gleichgewichtsuntersuchungen messen. So zeigten z. B. die von R. Schenck und H. Pardun am Wismutsulfid-Erdalkalisulfidsystem vorgenommenen Gleichgewichtsuntersuchungen[3]), daß die Reduktion des Wismutsulfids zu Metall bei Anwesenheit von

---

[1]) R. Schenck, Z. f. anorg. u. allg. Chemie 211 (1933) 303; R. Schenck, Z. f. wissenschaftl. Photographie 29 (1930) 220.

[2]) R. Schenck, Th. Dingmann, Kirscht u. Wesselkock, Z. f. anorg. u. allg. Chemie 182 (1929) 97; R. Schenck, H. Franz, H. Willeke, Z. f. anorg. u. allg. Chemie 184 (1929) 1; R. Schenck u. H. Wesselkock, Z. f. anorg. u. allg. Chemie 184 (1929) 39.

[3]) R. Schenck u. H. Pardun, Z. f. anorg. u. allg. Chemie 211 (1933) 209.

Strontium- oder Bariumsulfid erschwert ist. Das Wismutsulfid wird also durch sie stabilisiert, und wie weiter gezeigt werden konnte, ist die Stabilisierung auf Komplexbildung des Wismutsulfids mit Erdalkalisulfid zurückzuführen. Es bildeten sich Thiobismutite der allgemeinen Formel $MeBi_2S_4$.

R. Schenck glaubt, daß zwischen diesen und den Wismut-Erdalkalisulfidphosphoren ganze nahe Beziehungen bestehen und das Licht aus den Anionen dieser Verbindungen ein Elektron herausholt, und daß dieses vom Kation aufgenommen wird, wobei entweder ein Metallatom oder ein Kation niederen Wertigkeitsgrades entsteht. Nach Aufhören der Belichtung des Phosphors kehrt das System wieder unter Abgabe von strahlender Energie in den ersten Zustand zurück. Den vielen Reaktionsmöglichkeiten entsprechen verschieden große Energiesprünge, und deshalb sind auch mehrere Emissions- und Erregungsbanden zu erwarten. In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, ob bei der Einwirkung von Antimontrisulfid auf Erdalkalisulfide Thioantimonite entstehen, und ob außer den Antimonverbindungen $MeSb_2S_4$, die den beim Wismut vorliegenden Verhältnissen entsprechen würden, auch andere auftreten. Schließlich sollen auch die Emissionsbanden der Antimon-Erdalkalisulfidphosphore zu einer kurzen Betrachtung herangezogen werden.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Benutzte Materialien und ihre Herstellung.

I. Bodenkörper.

Die Bodenkörper, mit denen nachstehende Messungen durchgeführt wurden, waren Antimontrisulfid und Mischungen mit Kalziumsulfid, Strontium- oder Bariumsulfid im bestimmten Verhältnis. Das Antimontrisulfid wurde nach Angaben von K. Jellinek und J. Zakowsky[4]) aus einer stark salzsauren Lösung von Brechweinstein mit Schwefelwasserstoffgas gefällt. Es enthält, wie Schmidt angibt[5]), häufig Bitartrat. Durch Schlämmen in K_2CO_3-haltigem Wasser wurde es hiervon befreit und auf dem Filter mit heißem Wasser sorgfältig gewaschen. Dabei wurde darauf geachtet, daß der Sulfidniederschlag immer von der Waschflüssigkeit bedeckt war. Das Trisulfid wurde im Kohlendioxydstrom vorsichtig getrocknet und zwei Stunden lang ebenfalls im CO_2-Strom auf 300° C erhitzt. Nach H. Rose[6]) enthält bei 100° C getrocknetes Sb_2S_3 noch eine kleine Menge Wasser, das erst beim Erhitzen auf 200° C, wenn sich das schwarze Sulfid bildet, entweicht. Das konnte auch hier wieder beobachtet werden. Das bei 105° C getrocknete Schwefelantimon enthielt noch 0,17 Gew.-Proz. Wasser. Die Analyse des Sulfids ergab 28,28 % Schwefel und 71,71 % Antimon, während die Theorie 28,31 % und 71,69 % verlangt.

Die Erdalkalisulfide wurden nach einem alten, im Jahre 1861 von E. Schöne angegebenen Verfahren[7]) dargestellt. Es wurde

---

[4]) K. Jellinek u. J. Zakowski, Z. f. anorg. u. allg. Chemie 142 (1925) 29.

[5]) Schmidt, Mag. Pharm. 13, 56.

[6]) H. Rose, Anal. Chemie 6. Aufl. II 812; Dexter, Z. anal. Chem. 9 (1870) 264.

[7]) E. Schöne, Poggendorf, Annalen d. Phys. u. Chem. 112 (1861) 194.

chemisch reines Erdalkalikarbonat in einem Porzellanrohr auf zirka 1000° C erhitzt und darüber Schwefelkohlenstoff in sehr sorgfältig getrocknetem Kohlendioxydstrom geleitet. Der vollständige Ablauf der Reaktionen:

$$CaCO_3 + 2\,CS_2 = CaS + 3\,CO + 3\,S$$
$$SrCO_3 + 2\,CS_2 = SrS + 3\,CO + 3\,S$$
$$BaCO_3 + 2\,CS_2 = BaS + 3\,CO + 3\,S$$

wurde durch Wägung festgestellt. Durch Abkühlen im CO_2-Strom konnte ein rein weißes Kalziumsulfid und Strontiumsulfid erhalten werden. Die Darstellung von Bariumsulfid erfolgte mit der Abänderung, daß man bei Beendigung der Schwefelung rasch Kohlendioxyd überleitete, schnell abkühlen ließ, dann etwas Wasserstoff aufgab und bei langsamem CO_2-Strom die Abkühlung möglichst beschleunigte. So konnte ein reines, leicht gelblich gefärbtes Bariumsulfid erhalten werden. Sämtliche Sulfide lösten sich in verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff klar auf. Sie enthielten also weder Polysulfide noch elementaren Schwefel.

Bei der Herstellung der Mischungen wurden die Komponenten Schwefelantimon und Erdalkalisulfid in verschlossenen Wägegläschen und bestimmten molekularen Verhältnissen abgewogen und in mit Phosphorpentoxyd getrockneter Luft mindestens eine halbe Stunde zusammengerieben und anschließend analysiert.

II. Gase.

Der für die Abbauversuche benötigte Wasserstoff wurde durch Elektrolyse einer 25%igen Kalilauge an Nickelelektroden entwickelt und durch Überleiten über metallisches Kupfer, das auf 450° C erhitzt war, von Spuren Sauerstoff befreit. Er wurde anschließend mit konzentrierter Kalilauge gewaschen und über Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd getrocknet. Zur Aufbewahrung diente ein Gasometer.

Der Schwefelwasserstoff, mit dem ich die Bodenkörper teilweise wieder aufschwefelte, wurde durch Zersetzung von Kalziumsulfid mit Magnesiumchlorid und Wasser gewonnen. Bei geringem

Erhitzen entsteht aus Magnesiumchlorid und Wasser durch Hydrolyse Salzsäure, die auf Kalziumsulfid unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas einwirkt. Um es von den Verunreinigungen (Wasserdampf, Kohlendioxyd, Stickstoff, Sauerstoff) zu befreien, wurde das Gas über chemisch reines Kalziumchlorid geleitet und in einer Gastasche verflüssigt. Als Kältemischung diente festes Kohlendioxyd in Toluol. Durch fraktionierte Destillation und Abfangen des mittleren Anteils konnte, wie die Analyse zeigte, ein reines Gas gewonnen werden, das in einem Rundkolben aus starkwandigem Glas bei einem Überdruck von über 1 Atmosphäre bereitgehalten wurde.

Methodik und Versuchsanordnung.

Die Untersuchungsmethoden waren dieselben, wie sie in den früheren Arbeiten von R. Schenck angegeben wurden. Man läßt eine bestimmte Menge Wasserstoff bei höherer Temperatur auf das in den Zusätzen fein verteilte Schwermetallsulfid einwirken. Nachdem sich das H_2S/H_2-Gleichgewicht eingestellt hat, pumpt man das über dem Bodenkörper befindliche Gasgemisch von Schwefelwasserstoff und Wasserstoff ab und analysiert es. Aus der bekannten Menge des aufgegebenen Wasserstoffs und dem Prozentsatz Schwefelwasserstoffs im Gasgemisch läßt sich die Menge Schwefel berechnen, die dem Bodenkörper entzogen wurde. Er wird solange fraktioniert mit Wasserstoff abgebaut, bis kein reaktionsfähiger Schwefel mehr vorhanden ist, und die Schwefelwasserstoffkonzentrationen werden in Abhängigkeit von dem im Bodenkörper verbliebenen Prozentsatz reduzierbaren Schwefels in ein Koordinatensystem fortlaufend eingetragen. Unter der Voraussetzung, daß das untersuchte System ins Gleichgewicht gekommen ist, wird, allgemein betrachtet, bei gleichbleibender Temperatur jede Verbindung durch eine ganz bestimmte H_2S/H_2-Konzentration des Reaktionsgases charakterisiert, die solange konstant bleibt, bis eine Phasenänderung eintritt. Ist das der Fall, so ändert sich die H_2S/H_2-Konzentration entweder sprunghaft beim Übergang einer Verbindung zur anderen oder kontinuierlich in einem Lösungsgebiet.

Die Untersuchungen wurden in einer Apparatur vorgenommen, die im wesentlichen denen glich, die für die Aufklärung der Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen verwandt worden sind[8]). Sie bestand aus zwei elektrischen Widerstandsöfen mit je

---

[8]) R. Schenck, Z. f. allg. u. anorg. Chemie 164 (1927) 145; R. Schenck u. Th. Dingmann, Z. f. allg. u. anorg. Chemie 166 (1927) 113; R. Schenck, Z. f. anorg. u. allg. Chemie 167 (1927) 315; R. Schenck u. Th. Dingmann, Z. f. anorg. u. allg. Chemie 171 (1928) 239.

zwei Pythagorasröhren, einem Quecksilbergasometer für Wasserstoff, zwei Gasometern für H_2S-Gas und H_2S/H_2-Gemische, zwei Volumengefäßen, einer dreistufigen Quecksilberdiffusionspumpe, einer Ölkapselpumpe und einer Töplerpumpe mit P_2O_5-Gefäß zur Gasentnahme und Prüfung auf Hochvakuum. Die ganze Apparatur war mit den Apparaten für H_2- und H_2S-Entwicklung verblasen bis auf die Reaktionsrohre, die durch Schliffe angesetzt und mit Piciin abgedichtet wurden. Die einzelnen Teile der Apparatur waren durch Leybold-Hähne gegeneinander absperrbar. Die in die Reaktionsrohre eingebauten Aluminiumoxydschiffchen mit den Bodenkörpern lagen stets in Zonen nahezu konstanter Temperatur. Zur Temperaturmessung diente ein Pt/PtRh-Thermoelement mit einem geeichten Millivoltmeter von Hartmann & Braun. Der elektrische Heizstrom wurde dem Gleichstromnetz der Stadt entnommen, und durch Zwischenschaltung von Eisen-Wasserstoff-Widerständen wurden die vorhandenen Spannungsschwankungen so weit ausgeglichen, daß bei der Versuchstemperatur von 400° C Temperaturdifferenzen von 3° C nicht überschritten wurden.

Die Aufgabe einer bestimmten Menge Gas in das Reaktionsrohr geschah mit Hilfe der zwei in die Apparatur eingebauten Gasvolumengefäße, deren Volumina durch Auswiegen mit Wasser[9]) genau bekannt waren. Sie seien hier zur Durchführung nachstehender Berechnungen mit V_1 und V_2 bezeichnet. Zunächst mußte der Rauminhalt des dem Reaktionsrohr vorgelagerten Röhrensystems, des sog. toten Raumes V_x ermittelt werden. Das geschah mit Hilfe eines permanenten Gases durch Anwendung des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes. Man ließ ein in V_1 oder V_2 befindliches Gas von einem bestimmten Druck P_1 in das Röhrensystem V_x einströmen und beobachtete mit Hilfe eines eingebauten Manometers den sich neu einstellenden Druck P_2. Dann gilt folgende Beziehung: $P_1 \cdot V_1 = P_2 (V_1 + V_x)$. Da P_1, P_2 und V_1 bekannt sind, ließ sich das Volumen des toten Raumes leicht berechnen. — Vor Auflassen des Gases in das Reaktionsrohr wurde dieses zunächst evakuiert und durch einen Hahn geschlossen. Das

---

[9]) F. W. Küster, Logarithm. Rechentaf. f. Ch. 35.—40. Aufl. 141.

Volumengefäß und der tote Raum wurden mit Gas angefüllt und der Druck P_1 abgelesen. Wurde jetzt der Hahn wieder geöffnet, so strömte Gas in das Reaktionsrohr und gleichzeitig fiel der Gasdruck auf P_2. Die vom Reaktionsraum aufgenommene Gasmenge V ergibt sich aus der Differenz zweier Gasvolumina:

$$V = \frac{P_1}{760} (V_1 + V_x) - \frac{P_2}{760} (V_1 + V_x).$$

Um das Gas auf 0° C zu reduzieren, wird der Ausdruck mit $\frac{1}{1 + \alpha t}$ multipliziert, wobei t die Temperatur des Thermostaten ist, in welchem sich die Volumengefäße befinden. Ein wichtiger Umstand ist noch zu berücksichtigen. Die Quecksilbersäule des Manometers hat bei den einzelnen Drucken ungleiche Höhen. Der tote Raum muß also bei genauen Messungen eine Korrektur erhalten. Die korrigierte Gleichung lautet dann:

$$V = \frac{1}{760 (1 + \alpha t)} [P_1 (V_1 + V_x - r^2\pi h_1) - P_2 (V_1 + V_x - r^2\pi h_2)],$$

wobei r Radius der Quecksilbersäule und h_1 und h_2 die Höhen derselben bei den verschiedenen Gasdrucken bedeuten.

Nachdem genau abgewogene Mengen der zu untersuchenden Bodenkörper in die Öfen eingebaut waren, wurde evakuiert und auf eine Temperatur von zirka 200° C angeheizt. Während des Anheizens wurden die eventuell vom Bodenkörper und der Gefäßwand abgegebenen Gase abgepumpt. Erst dann, wenn die Rohre mindestens 24 Stunden Hochvakuum hielten, wurde erstmalig Wasserstoffgas aufgegeben und durch Ausschalten weiterer Widerstände der Ofen auf die Versuchstemperatur gebracht. Schließlich wurden die die Reaktionsrohre umgebenden Füllstäbe so verschoben, daß im Bereich der Bodenkörper gleiche Temperatur herrschte.

Gasanalyse.

Die fast täglich ausgeführten Gasanalysen wurden in einer kürzlich von R. Schenck und Th. Dingmann[10]) näher beschriebenen Apparatur folgendermaßen vorgenommen: Zunächst wurde

[10]) R. Schenck u. Th. Dingmann, Z. f. anorg. u. allg. Chemie 209 (1932) 1.

die Einfüllgefäß, Absorptionspipette und Meßbürette verbindende Kapillare mit Quecksilber gefüllt und mit Hilfe des Ausgleichsmanometers das Volumen einer zusätzlichen Menge Wasserstoff in der Hempelbürette gemessen. Dann wurde das zu untersuchende Reaktionsgas aus einer durch Quecksilber abgesperrten Gaspipette angesaugt, das Gesamtvolumen gemessen und in eine mit Kalilauge gefüllte Zweikugelpipette gedrückt. Nach Absorption des Schwefelwasserstoffanteils erfolgte die Volumenbestimmung des Restgases. Bezeichnen wir das Volumen des zusätzlichen Gases mit V, das Gesamtvolumen mit V_1 und das Restvolumen mit V_2, so ist der Schwefelwasserstoffanteil in Volumenprozent durch $\frac{V_1 - V_2}{V_1 - V} \cdot 100$ ausgedrückt. Die Wasserdampftension der konzentrierten Kalilauge braucht nicht bei diesen Überlegungen beachtet zu werden, denn nach Bunsen ist schon der Dampfdruck einer 50%igen Kalilauge so klein, daß er hier vernachlässigt werden kann. Da aber bei der Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Kalilauge Wasser entsteht und dieses durch Hydrolyse die vollkommene Absorption des Schwefelwasserstoffs verhindert, wurde stets eine bei Zimmertemperatur übersättigte Kalilauge verwendet und immer so schnell wie möglich analysiert, um eine Reaktion des Schwefelwasserstoffs mit metallischem Quecksilber, der Sperrflüssigkeit der gasanalytischen Apparatur, zu vermeiden.

Versuchsergebnisse.

Es wurden zunächst die Affinitäten der Antimonsulfidspaltung untersucht und dann die Verschiebung der H_2S/H_2-Gleichgewichte durch die Anwesenheit der Erdalkalisufide unter vollständig gleichen Versuchsbedingungen beobachtet.

a) Abbau von reinem Sb_2S_3.

Das Verhalten von Antimontrisulfid gegen Wasserstoff bei höherer Temperatur ist schon früher studiert worden. Nach Rose[11]) reduziert Wasserstoff das bis zum beginnenden Schmelzen erhitzte Sb_2S_3 vollständig zu Metall. Wie Schneider feststellte[12]), findet bei 320° C noch keine Reduktion statt, bei Temperaturen über 360° jedoch wirkt Wasserstoff auf kristallines Sb_2S_3 ein unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Antimon. Unter den gleichen Bedingungen reagiert Schwefelwasserstoff mit Antimon unter Bildung von Trisulfid. Pélabon[13]), der das Gleichgewicht $Sb_2S_3 + 3H_2 = 2Sb + 3H_2S$ beobachtete, kommt zu dem Resultat, daß die Zusammensetzung des Gasgemisches nur von der Temperatur abhängig ist. Der Partialdruck des Schwefelwasserstoffs zum Gesamtdruck des Gemisches wächst mit der Temperatur. Er arbeitete nach einer statischen Methode und ließ Wasserstoff in geschlossenen Röhren bei höheren Temperaturen auf Sb_2S_3 längere Zeit einwirken. Dann entfernte er das Reaktionsrohr aus dem Ofen und ließ das Gasgleichgewicht durch möglichst schnelles Abkühlen des Reaktionsrohres „einfrieren". Diese

---

[11]) Rose, Poggendorf 3 (1824) 443; Berthier, R. Schneider, Poggendorf 98 (1856) 296.

[12]) R. Schneider, J. prakt. Chemie 2 (1880) 22.

[13]) Pélabon, Compt. rend. 130, 911; Annales d. Chimie et d. Phys. 25, 1902 (365).

Arbeitsweise hatte den großen Nachteil, daß das Reaktionsgas beim Abkühlen ständig mit dem Bodenkörper in Berührung blieb, und dadurch besonders bei höheren Versuchstemperaturen beträchtliche H_2/H_2S-Konzentrationsveränderungen eintreten konnten, wogegen es bei unserer Versuchsanordnung möglich war, das Reaktionsgas augenblicklich abzupumpen.

K. Jellinek und J Zakowsky[14]) und E. Britzke und A. Kapustinsky[15]) arbeiteten nach einer im Prinzip gleichen Methode. Sie ließen über erhitztes Antimontrisulfid Wasserstoff strömen und ermittelten durch graphische Extrapolation auf die Geschwindigkeit O das H_2S/H_2-Gleichgewicht für bestimmte Temperaturen. Die gefundenen Werte stimmen jedoch mit denen von Pélabon nicht überein.

Die ersten Vorversuche, bei denen ungleiche Mengen Wasserstoff oder Mischgas auf Antimontrisulfid aufgegeben wurden, zeigten, daß nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung der Grenzwert des Reaktionsgases konstant blieb, praktisch also ein druckunabhängiges Gleichgewicht vorlag. Um eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zu erzielen, sollte der Bodenkörper bei 450° C abgebaut werden. Da aber beträchtliche Mengen Sb_2S_3 bei der Gasentnahme und während des Evakuierens vor einer jedesmaligen Gasaufgabe in den kälteren Teil des Reaktionsrohres sublimierten, wurde der Abbau bei 400° C durchgeführt. Bei dieser Temperatur waren keine wesentlichen Gewichtsveränderungen des Bodenkörpers durch Verdampfung festzustellen, und die Geschwindigkeit, mit der das H_2S/H_2-Gleichgewicht sich einstellte, war noch genügend groß. Die Messungen ergaben, daß nach vier Tagen der Gleichgewichtszustand immer erreicht war. Auf den abfallenden Kurvenabschnitten des Abbaudiagramms wurde länger mit der Gasentnahme gewartet, ebenso bei der Rückschwefelung mit Mischgas.

---

[14]) K. Jellinek u. J. Zakowsky, Z. f. anorg. u. allg. Chemie 142 (1925) 29.

[15]) E. Britzke u. A. Kapustinsky, Z. f. anorg. u. allg. Chemie 194 (1930) 334.

Die experimentellen Unterlagen bringt Tabelle 1. In Figur 1 sind die gefundenen Werte graphisch dargestellt.

Tabelle 1.

Isothermer Ab- und Aufbau von reinem Antimontrisulfid bei 400 ° C.

Nr.	Aufg. Gas in cm^3	Volum-Proz. H_2S i. aufg. Gas	Einwirkung Std.	Analyse des Endgases H_2S %	Rest % S im Bodenkörper	$K = \frac{vH_2S}{vH_2}$
		a) Einwage: 0,3786 g				
1	26,88	0	100	42,65	23,95	0,74
2	26,54	„	82	42,49	19,69	0,74
3	26,11	„	96	42,55	15,49	0,74
4	27,08	„	86	42,32	11,16	
5	26,65	„	125	41,28	7,00	
6	15,62	„	174	41,02	4,58	
7	11,93	„	170	31,52	3,16	
8	8,98	„	142	21,82	2,42	
9	15,67	„	168	10,81	1,78	
10	18,76	„	160	4,11	1,49	
11	18,07	„	148	1,81	1,37	
12	19,87	45,63	115	29,11	2,61	
13	11,98	„	125	35,02	3,09	
14	18,77	„	164	37,73	3,65	
15	25,27	„	176	41,02	4,09	
16	20,36	„	174	42,60	4,32	
17	24,19	„	189	42,57	4,60	
		b) Einwage: 0,3848 g				
1	13,50	0	98	42,81	26,13	0,75
2	26,89	„	96	42,53	21,88	0,74
3	26,13	„	110	42,47	17,75	0,74
4	27,35	„	112	42,55	13,42	
5	28,41	„	140	41,23	9,06	
6	29,64	„	196	38,01	4,87	
7	9,42	„	186	34,35	3,61	
8	22,52	„	164	19,11	2,01	
9	21,30	„	187	4,80	1,63	
10	23,15	„	161	2,02	1,46	

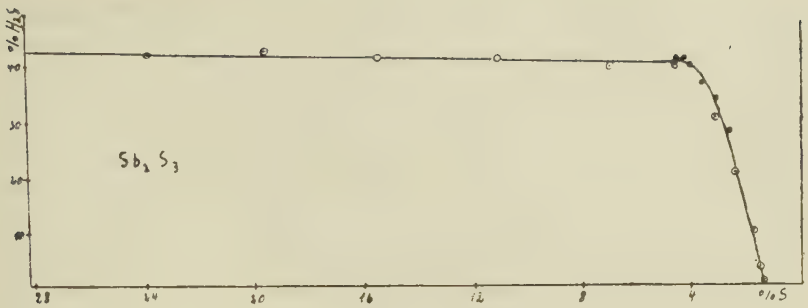

Fig. 1.

Das von Jaeger und van Klooster[16]) aufgenommene Zustandsdiagramm Sb — Sb_2S_3 ermöglicht uns, die Zusammensetzung der festen Phasen bei der gewählten Versuchstemperatur festzustellen. Danach sind im Bodenkörper als feste Phasen kristallines Antimontrisulfid und kristallines Antimon vorhanden. Das System ist also, da es sich aus zwei festen Phasen, der H_2S/H_2-Atmosphäre und den Komponenten Schwefel, Antimon und Wasserstoff aufbaut, nach der Gibbs'schen Phasenregel definiert. Die Versuchstemperatur von 400 ° C liegt unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Antimons (630 ° C) und Antimontrisulfids (546 ° C), auch unterhalb der beiden Eutektika (530 ° C und 519 ° C).

Nach dem Diagramm von Jaeger und van Klooster müßte die Kurve in Figur 1 bei 0 % Schwefelgehalt des Bodenkörpers endigen und dann senkrecht abfallen. Wie der Abbau zeigt, tritt aber, sobald der Schwefelgehalt des Bodenkörpers 3,5 % unterschreitet, eine Änderung in der Phasenzusammensetzung ein. Die feste Sb_2S_3-Phase ist verschwunden, und bei weiterer Reduktion ist das Verhältnis vH_2S/vH_2 vom Schwefelgehalt des Bodenkörpers abhängig. Diese Abhängigkeit veranschaulicht der frühzeitige Abfall der Kurve, längs welcher offenbar aus einer festen Antimonphase, die Sb_2S_3 gelöst enthält, Schwefel herausgelöst wird.

---

[16]) F. M. Jaeger u. H. S. van Klooster, Z. f. anorg. u. allg. Chemie 78 (1912) 247.

Man könnte auf eine Löslichkeit von Sb_2S_3 in Sb schließen. In Wirklichkeit spielt aber noch ein anderer Umstand eine entscheidendere Rolle. Es sublimieren im Vakuum zwischen den einzelnen Gasaufgaben kleine Mengen Sb_2S_3 in den kälteren Teil des Reaktionsrohres, die auf diese Weise der Entschwefelung entzogen werden. Beim Ausbau der entschwefelten Bodenkörper wurden jedesmal geringe Mengen grauer Kristalle im vorderen Teil des Rohres vorgefunden, die durch die chemische Analyse als reines Sb_2S_3 identifiziert wurden.

Um den größtmöglichen Teil des reduzierbaren Schwefels bei der Entschwefelung zu erfassen bzw. den Teil des in die kältere Zone des Reaktionsrohres sublimierenden Trisulfids möglichst klein zu halten, wurde bei dem folgenden Versuch, dem Zahlentafel 2 und Figur 1a zugehört, sogleich soviel Wasserstoff aufgegeben, daß dem Bodenkörper fast der ganze Schwefel entzogen wurde. Dadurch gelang es, den Endpunkt der Abbaukurve bis auf 0,5 % Schwefel im Bodenkörper an den Nullpunkt heranzuführen. Die Ursache, daß die Kurve nicht genau im Endpunkt der Abszissenachse endigt, ist darin zu suchen, daß auch hier noch ein geringer Teil des Antimontrisulfids heraussublimiert ist. Wie jedoch der schräge Abfall der Kurve bei 3 % Schwefel im Bodenkörper wieder zeigt, existiert eine geringe Löslichkeit von Sb_2S_3 in Sb, die nicht durch die Sublimation des Trisulfids vorgetäuscht sein kann. Die Rückschwefelung des Bodenkörpers mit H_2S bestätigt das. Die Aufbaukurve deckt sich mit der des Abbaues. In der Zeichnung sind die Werte, die durch den Aufbau erhalten wurden, wieder durch —·— gezeichnet.

Tabelle 2.

Isothermer Ab- und Aufbau von reinem Sb_2S_3 bei 400 ° C.

Nr.	Aufg. Gas in cm^3	Volum-Proz. H_2S i. aufg. Gas	Einwirkung Std.	Analyse des Endgases H_2S %	Rest % S. im Bodenkörper	$K = \frac{vH_2S}{vH_2}$
			Einwage: 0,1356 g Sb_2S_3			
1	50,43	0	98	42,27	5,79	0,73
2	18,82	„	110	26,22	1,30	
3	11,13	„	121	7,52	0,42	
4	12,32	„	124	0,57	0,35	
5	18,31	45,63	122	36,83	2,05	
6	25,18	„	148	41,87	3,05	0,72
7	16,27	„	162	41,12	3,82	0,70
8	29,48	„	167	42,65	4,74	0,74

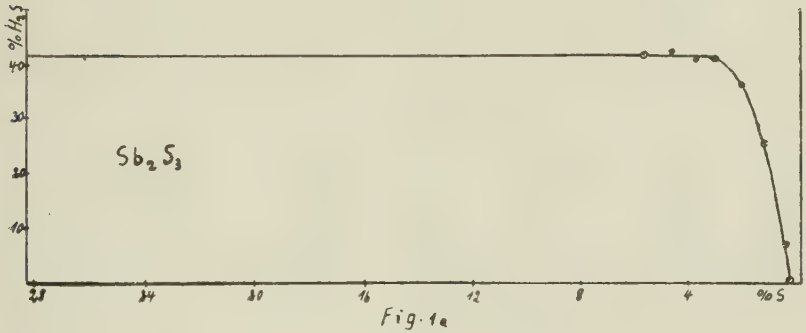

Fig. 1a

b) Sb_2S_3 in Mischungen mit Erdalkalisulfiden

1. Antimontrisulfid und Kalziumsulfid.

Tabelle 3.

Isothermer Ab- und Aufbau von Sb_2S_3 + 20 CaS bei 400° C.

Nr.	Aufg. Gas in cm^3	Volum-Proz. H_2S i. aufg. Gas	Einwirkung Std.	Analyse des Endgases H_2S %	Rest % S. im Bodenkörper	$K = \frac{vH_2S}{vH_2}$
			Einwage: 0,2039 g Sb_2S_3			
			Abbau			
1	16,38	0	98	39,19	23,78	0,64
2	18,71	„	111	39,12	18,65	0,64
3	18,17	„	112	38,64	13,73	0,63
4	21,70	„	108	39,01	7,80	0,64
5	20,54	„	114	34,64	2,81	
6	21,66	„	122	8,89	1,46	
7	38,44	„	126	1,67	1,01	
			Aufbau			
8	15,06	52,26	146	35,94	2,73	
9	8,21	„	142	38,60	3,52	
10	12,04	„	161	39,16	4,62	
11	10,85	„	168	39,44	5,60	
			Einwage: 0,2535 g Sb_2S_3			
1	27,62	0	100	39,85	22,07	0,66
2	30,93	„	96	39,19	15,23	0,64
3	29,87	„	111	39,01	8,65	0,64
4	14,56	„	95	38,95	5,45	0,64
5	17,07	„	107	32,80	2,29	
6	12,75	„	121	16,82	1,08	
7	28,66	„	122	2,72	0,64	

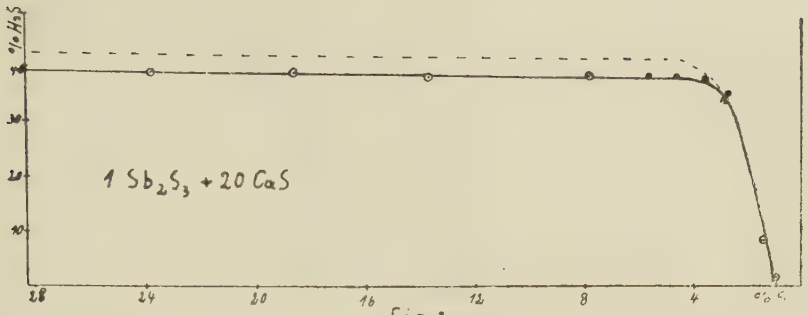

Fig. 2.

Die Zahlentafel 3, Figur 2 gibt die Gleichgewichtsverhältnisse eines Bodenkörpers von Sb_2S_3 + 20 CaS wieder. Wie aus der Abbildung, in die auch die Abbaukurve des reinen Sb_2S_3 zum Vergleich eingezeichnet ist, hervorgeht, ist die Erniedrigung der Schwefeltension gering. Sie war aber bei allen Versuchen zu beobachten. Längs der Horizontalen vollzieht sich die Entschwefelung eines Bodenkörpers, der allgemeinen Formel $Sb_2S_3 \cdot n$CaS Auch hier tritt wie beim reinen Sb_2S_3 ein frühzeitiger Abfall der Kurve ein. Die Kalziumverbindung existiert noch zugleich mit einer Metallphase, welche 2,9% Schwefel enthält.

Um die Zusammensetzung der Verbindung des Sb_2S_3 mit CaS festzustellen, wurden Mischungen des Antimontrisulfids mit Kalziumsulfid in anderen Gewichtsverhältnissen der fraktionierten Reduktion unterworfen. Die experimentellen Unterlagen für das in Figur 3 dargestellte Abbaudiagramm einer Mischung Sb_2S_3/CaS im Verhältnis 3 : 2 bringt Tabelle 4.

Tabelle 4.

Entschwefelung von 3 Sb_2S_3 + 2 CaS bei 400° C.

Nr.	Aufg. Gas in cm^3	Einwirkung Std.	Analyse des Endgases H_2S %	Rest % S. im Bodenkörper
		Einwage: 0,2879 g Sb_2S_3		
1	19,08	96	42,61	24,24
2	18,93	98	42,57	20,24
3	19,07	110	41,85	16,27
4	18,82	112	41,13	12,42
5	18,13	120	40,31	8,79
6	17,20	117	39,06	5,45
7	12,35	119	39,08	3,05
8	12,57	124	24,53	1,52
9	12,07	142	5,34	1,20
10	20,13	144	0,50	1,15

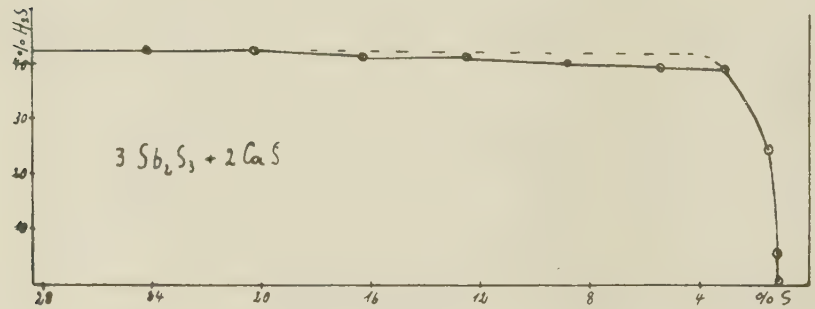

Fig. 3.

Aus der figürlichen Darstellung ist zu entnehmen, daß zuerst der Überschuß an Sb_2S_3 abgebaut wird. Bei etwa 18% Schwefel im Bodenkörper tritt jedoch ein Abfall ein, und die sich einstellenden Gleichgewichte sind dieselben, die beim Abbau eines Bodenkörpers im Mischungsverhältnis 1 : 20 beobachtet wurden. Die genaue Zusammensetzung einer oder mehrerer Verbindungen nSb_2S_3 . nCaS war trotz sorgfältigster Untersuchung wegen der

geringen Abweichung der Schwefeltension von der des Antimontrisulfids nicht festzustellen. Die Analogie mit den Strontiumverbindungen gestattet die Annahme, daß zwei komplexe Verbindungen Sb_2S_3 + CaS und Sb_2S_3 + 2 CaS während des Abbaus auftreten mit den beiden Gleichgewichtslagen 40 % H_2S und 39 % H_2S.

2. *Antimontrisulfid und Strontiumsulfid.*

Eine wesentlich niedere Schwefeltension als bei den Mischungen von Sb_2S_3 mit CaS wurde bei den Präparaten mit Strontiumsulfid beobachtet. Sie wurden im Mischungsverhältnis $1Sb_2S_3$: 20SrS und 10SrS dem isothermen Abbau unterworfen. Bei beiden wurden die gleichen H_2S/H_2-Gleichgewichte gemessen (Tab. 5, Fig. 4; Tab. 6, Fig. 4 (×). Die Abbaukurven sind deckungsgleich. Es ist also auch bei einem Mischungsverhältnis $1Sb_2S_3$ zu 10SrS noch ein Überschuß an Strontiumsulfid vorhanden.

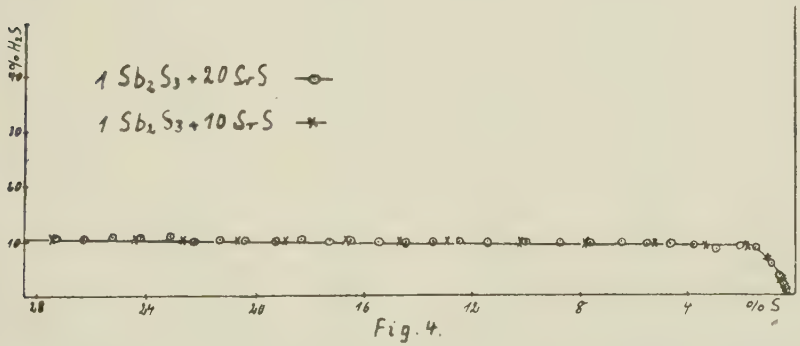

Fig. 4.

Längs der Horizontalen bestimmt eine Verbindung Sb_2S_3 nSrS das Gleichgewicht und bei einem Schwefelgehalt des Bodenkörpers von weniger als 2,5 % nur noch eine an Schwefel ungesättigte Bodenphase.

Tabelle 5.

Entschwefelung von Sb_2S_3 + 20SrS bei 400° C.

Nr.	Aufg. H_2-Gas in cm^3	Einwirkung Std.	Analyse des Endgases H_2S %	Rest % S. im Bodenkörper	$K = \frac{vH_2S}{vH_2}$
		Einwage: 0,4268 g Sb_2S_3			
1	27,95	144	10,84	27,26	0,12
2	27,13	114	10,59	26,30	0,12
3	29,49	98	10,60	25,25	0,12
4	28,72	118	10,36	24,25	0,11
5	29,86	132	10,79	23,17	0,12
6	29,01	120	9,67	22,23	0,11
7	28,14	112	10,00	21,29	0,11
8	29,38	120	10,04	20,39	0,11
9	29,07	96	9,91	19,33	
10	28,68	144	10,15	18,35	
11	29,82	124	9,78	17,37	
12	28,15	117	9,69	16,46	
13	30,26	116	9,56	15,49	
14	30,82	118	9,61	14,50	
15	30,17	119	9,94	13,49	
16	29,26	164	9,87	12,52	
17	30,63	122	9,81	11,51	
18	45,80	117	9,43	10,06	
19	38,72	99	9,67	8,80	
20	35,87	116	9,71	7,63	
21	32,63	118	9,72	6,57	
22	30,52	112	9,56	9,59	
23	29,37	124	9,25	4,68	
24	28,81	117	9,11	3,80	
25	29,54	118	8,16	2,99	
26	29,71	140	8,41	2,15	
27	24,93	118	8,37	1,45	
28	28,51	119	4,98	0,97	
29	29,11	224	3,82	0,60	
30	28,18	120	1,49	0,46	
31	30,81	118	0,75	0,30	

Tabelle 6.

Entschwefelung von Sb_2S_3 + 10 SrS bei 400° C.

Nr.	Aufg. H_2-Gas in cm^3	Einwirkung Std.	Analyse des Endgases H_2S %	Rest % S. im Bodenkörper	$K = \frac{vH_2S}{vH_2}$
		Einwage: 0,2429 g Sb_2S_3			
1	29,68	116	10,52	26,36	0,12
2	29,32	98	10,21	24,52	0,11
3	30,07	112	10,14	22,65	0,11
4	32,45	124	10,07	20,64	0,11
5	30,81	116	10,09	18,69	0,11
6	32,17	120	9,98	16,72	0,11
7	32,53	123	9,81	14,76	
8	31,23	112	9,76	12,89	
9	45,62	118	9,80	10,14	
10	41,08	115	9,71	7,69	
11	39,28	116	9,62	5,37	
12	35,30	132	9,27	3,36	
13	25,24	146	9,13	1,94	
14	28,73	142	5,03	1,05	
15	28,28	143	1,53	0,78	
16	30,37	138	0,29	0,73	

Für die weiteren Untersuchungen über die Zusammensetzung der beobachteten Verbindung $Sb_2S_3 \cdot nSrS$ (und später $Sb_2S_3 \cdot nBaS$) waren Mischungen der Komponenten im Verhältnis 3 : 2, also mit einem Überschuß von Sb_2S_3 am brauchbarsten. Die im Diagramm auftretenden Phasensprünge beantworten eindeutig die Frage nach ihrer Zusammensetzung.

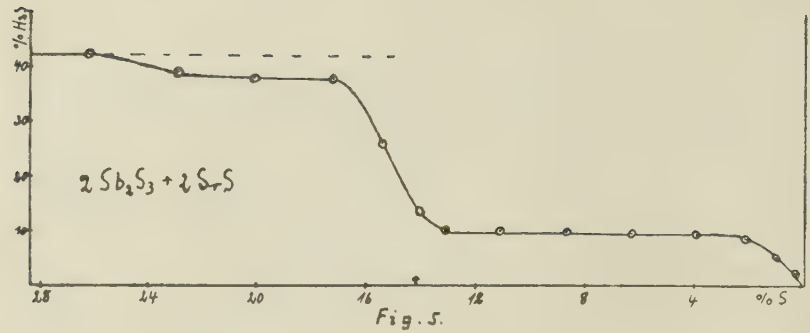

Fig. 5.

Tabelle 7.

Entschwefelung von 2 Sb_2S_3 + 2 SrS bei 400° C.

Nr.	Aufg. H_2-Gas in cm^3	Einwirkung Std.	Analyse des Endgases H_2S %	Rest. % S. im Bodenkörper	$K = \frac{vH_2S}{vH_2}$
		Einwage: 0,3267 Sb_2S_3			
1	11,41	99	42,28	26,17	
2	18,92	110	39,15	22,93	
3	16,80	108	37,78	20,15	0,61
4	17,43	114	37,57	17,28	0,60
5	16,47	112	25,80	15,42	
6	22,97	124	13,62	14,05	
7	20,23	126	10,14	13,15	
8	45,71	110	10,10	11,13	
9	56,26	112	9,98	8,67	
10	53,98	112	9,77	6,36	
11	57,32	118	9,82	3,89	
12	46,57	109	8,63	2,13	
13	50,22	141	5,08	1,01	
14	58,37	139	3,14	0,21	

Figur 5, Tabelle 7 zeigt die Abbaukurve einer Mischung 2 Sb_2S_3/2 SrS. Bei etwa 25 % Schwefel im Bodenkörper fällt der Schwefelwasserstoffanteil der Gasphase von 42,5 % (dem Gleichgewicht des reinen Sb_2S_3) auf 37,8 % H_2S, bei ungefähr 17 %

Schwefel im Bodenkörper folgt ein weiterer allmählicher Abfall, und bei 14 % Schwefel im Bodenkörper stellt sich ein Gleichgewicht von 10 % Schwefelwasserstoff im Gasgemisch ein. Diese letzte Stufe entspricht dem mit einem Überschuß von Strontiumsulfid erhaltenen Gleichgewicht. Während sich aus dem Abfall der Kurve bei 17 % Schwefel noch keine genaue Angabe über die Zusammensetzung des Bodenkörpers machen läßt, zeigt der Abfall bei 14 % Schwefel im Bodenkörper die Verbindung $Sb_2S_3 \cdot 2\,SrS$ an.

Um die Zusammensetzung der Verbindung zu finden, bei welcher sich ein Gleichgewicht mit 37,8 % Schwefelwasserstoff in der Gasphase einstellt, wurde ein weiterer Abbau mit einer Mischung von 3 Sb_2S_3/2 SrS durchgeführt. Die experimentellen Unterlagen bringt Tabelle 8, Figur 6.

Tabelle 8.

Isothermer Ab- und Aufbau von 3 Sb_2S_3 + 2 SrS bei 400 ° C.

Nr.	Aufg. Gas in cm^3	Einwirkung Std.	Analyse des Endgases H_2S %	Rest % S. im Bodenkörper	$K = \frac{vH_2S}{vH_2}$
		Einwage: 0,3785 g Sb_2S_3			
1	12,93	101	42,63	26,20	0,74
2	18,87	99	42,48	23,17	0,74
3	20,06	96	42,54	19,95	
4	10,52	109	37,83	18,45	0,61
5	18,93*	112	37,87	19,48	0,61
6	10,18*	142	42,60	19,85	
7	23,44	136	37,82	16,50	0,61
8	16,27	133	37,07	14,22	0,59
9	10,68	134	30,21	13,00	
10	17,86	126	19,11	11,71	
11	20,09	119	14,88	10,58	
12	28,90	117	10,71	9,41	
13	27,73	107	10,02	8,36	0,11

* 52,26 % H_2S.

Nr.	Aufg. Gas in cm^3	Einwirkung Std.	Analyse des Endgases H_2S %	Rest % S. im Bodenkörper	$K = \frac{vH_2S}{vH_2}$
		Einwage: 0,3785 g Sb_2S_3			
14	26,58	109	9,78	7,38	0,11
15	25,62	108	9,52	6,46	
16	42,56	99	9,54	4,93	
17	30,05	120	9,38	3,86	
18	35,17	118	9,08	2,65	
19	28,55	117	8,81	1,70	
20	30,34	142	5,12	1,11	
21	34,72	141	2,53	0,78	
22	31.51	139	0,93	0,67	
		Einwage: 0,3916 g Sb_2S_3			
1	19,31	110	42,61	25,27	0,74
2	19,13	99	42,48	22,30	0,74
3	15,36	112	42,51	19,92	
4	15,02	118	37,58	17,86	0,60
5	16,43	116	37,53	15,61	0,60
6	15,21	119	37,32	13,54	0,60
7	15,67	118	23,41	12,20	
8	16,34	122	16,76	11,20	
9	17,03	124	12,54	10,42	
10	15,58	118	10,73	9,81	
11	17,14	124	10,12	9,18	0,11
12	19,79	126	10,07	8,45	0,11
13	19,28	119	9,93	7,75	0,11
14	30,17	118	9,87	6,66	0,11
15	32,43	122	9,89	5,49	0,11
16	31,33	120	9,56	4,40	
17	28,74	119	9,25	3,43	
18	32,78	123	9,17	2,33	
19	30,54	119	8,08	1,43	
20	28,23	124	5,80	0,83	
21	30,27	144	3,20	0,47	

Nr.	Aufg. Gas in cm	Einwirkung Std.	Analyse des Endgases H_2S %	Rest % S. im Bodenkörper	$K = \frac{vH_2S}{vH_2}$
		Einwage: 0,6301 g Sb_2S_3			
1	15,85	110	42,78	26,74	0,75
2	24,84	120	42,61	24,34	0,74
3	23,08	122	42,78	22,10	0,75
4	15,17	119	42,48	20,64	0,74
5	14,54	118	38,49	19,37	
6	13,67	126	37,78	18,20	0,61
7	25,36	122	36,84	16,08	0,58
8	32,71	127	32,30	13,68	
9	27,52	119	22,25	12,29	
10	22,49	122	15,19	11,51	
11	12,19	120	15,72	11,07	
12	30,66	120	12,19	10,22	
13	35,30	118	11,42	9,30	
14	39,28	121	10,25	8,39	0,11
15	31,08	119	9,68	7,49	0,11
16	27,60	120	10,44	6,84	0,11
17	21,12	119	11,45	6,29	
18	48,78	126	9,78	5,21	
19	55,65	117	8,88	4,09	
20	34,75	122	9,13	3,37	
21	49,89	116	8,76	2,38	
22	47,56	129	5,51	1,78	
23	43,97	144	4,62	1,32	
24	40,23	138	3,98	0,96	
25	42,72	136	3,10	0,66	
26	41,08	140	1,34	0,53	

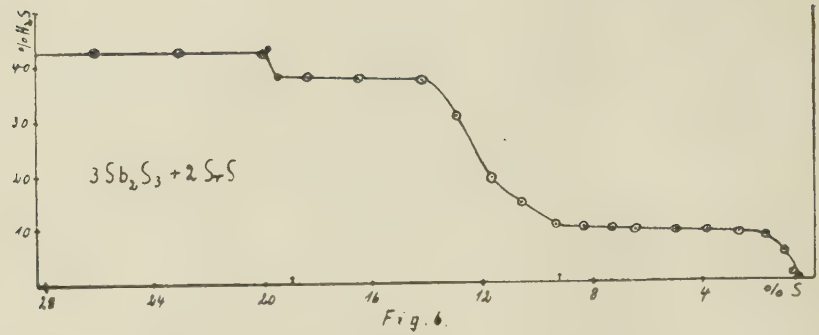

Fig. 6.

In Fig. 6 fällt die obere Wagerechte wieder mit der Abbaukurve des reinen Sb_2S_3 zusammen. Sie reicht bis zum ersten Drittel der Abszisse und entspricht dem Überschuß an Antimontrisulfid in der Mischung. Bei 19% Schwefel im Bodenkörper tritt eine neue Horizontale auf, für die sich eine Verbindung von 1 Sb_2S_3 · 1 SrS errechnet. Der Übergang dieser Wagerechten in die nächste ist wiederum kein plötzlicher, sondern wie in Fig. 5 ein allmählicher. Hieraus läßt sich schließen, daß als zweite feste Phase in dem Gleichgewicht bei 37,8% H_2S eine Lösung von Sb_2S_3 · 2 SrS in Sb_2S_3 · SrS vorliegt. Die Löslichkeit ist beträchtlich. Bei einem Schwefelgehalt von weniger als 14% auf der Abszisse ist die Verbindung Sb_2S_3 · SrS als Phase verschwunden. Sobald der Schwefelgehalt des Bodenkörpers den Punkt auf der Abszisse erreicht, der einer Verbindung Sb_2S_3 · 2 SrS entspricht, stellt sich wieder das für diese Verbindung charakteristische Gasgleichgewicht ein. Unterschreitet der Schwefelgehalt des Bodenkörpers 2,5%, so liegt nur noch eine an Schwefel ungesättigte Bodenphase vor.

3. Antimontrisulfid und Bariumsulfid.

Den stärksten Einfluß auf die H_2S/H_2-Gleichgewichtslage übt Bariumsulfid aus. Ein Präparat 1 Sb_2S_3/20 BaS gab nur ganz minimale Mengen Schwefel ab. Die Tabelle 9, Figur 7 gibt die Versuchsergebnisse wieder. Es war nicht möglich, den Bodenkörper stärker zu entschwefeln. Bei weiteren Gasaufgaben war kein Schwefelwasserstoff in der Gasatmosphäre festzustellen.

Tabelle 9.

Entschwefelung von Sb_2S_3 + 20 BaS bei 400° C.

Nr.	Aufg. H_2-Gas in cm^3	Einwirkung Std.	Analyse des Endgases H_2S %	Rest % S. im Bodenkörper	$K = \frac{vH_2S}{vH_2}$
		Einwage: 0,5982 g Sb_2S_3			
1	65,51	96	5,02	27,49	
2	33,21	118	3,58	27,21	0,04
3	23,76	122	3,45	27,01	0,04
4	17,53	119	3,25	26,87	0,03
5	30,62	120	2,51	26,69	
6	41,10	146	1,79	26,51	
7	57,36	148	0,76	26,41	
8	33,47	145	0,47	26,37	

Tabelle 10.

Entschwefelung von Sb_2S_3 + BaS bei 400° C.

		Einwage: 0,3311 g Sb_2S_3			
1	14,39	110	26,81	26,61	
2	12,08	144	14,59	25,85	
3	22,47	124	7,62	25,11	
4	28,20	111	4,02	24,62	
5	27,68	142	3,42	24,20	0,04
6	42,34	138	3,30	23,60	0,03
7	48,07	141	3,29	22,92	0,03
8	46,83	140	3,13	22,29	0,03

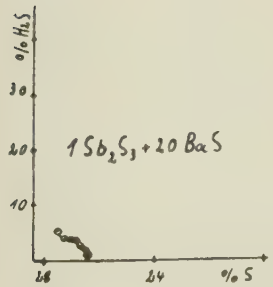

Fig. 7

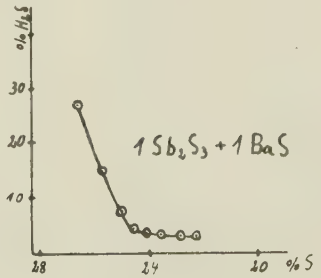

Fig. 8

Die Abbaukurve einer Mischung von 1 Sb_2S_3 mit 1 BaS gibt vorstehende Figur 8 (Tabelle 10) wieder. Längs des schrägen Kurvenabschnittes wird eine an Schwefel ungesättigte Bodenphase entschwefelt. Der Abstand von der Ordinate ist stark vom Verteilungsgrad der Komponenten abhängig. Der Verlauf der Horizontalen, die die Schwefeltension einer Verbindung von noch unbekannter Zusammensetzung wiedergibt, wurde nicht weiter verfolgt. Es genügte zunächst zu wissen, daß die Zusammensetzung der Verbindung annähernd 1 Sb_2S_3 — 1 BaS sein wird.

Tabelle 11.

Entschwefelung von 3 Sb_2S_3 + 2 BaS bei 400° C.

Nr.	Autg. H_2 in cm^3	Einwirkung Std.	Analyse des Endgases H_2S %	Rest % S. im Bodenkörper	$K = \frac{vH_2S}{vH_2}$
		Einwage: 0,5193 g Sb_2S_3			
1	18,19	100	42,62	26,14	0,74
2	24,87	96	42,47	23,23	0,74
3	23,11	110	40,66	20,64	
4	15,52	111	21,52	19,72	
5	18,84	125	12,33	19,08	
6	20,53	142	8,74	18,59	
7	41,70	174	3,78	18,16	
8	48,95	186	3,69	17,66	
9	46,85	175	3,53	17,20	0,04
10	48,17	162	3,35	16,75	0,03
11	56,95	158	3,29	16,23	0,03
12	53,66	152	3,01	15,78	0,03
13	49,72	164	3,10	15,35	
14	50,11	174	2,78	14,97	
15	47,28	176	2,32	14,67	
16	43,84	168	1,28	14,51	
17	46,53	163	0,92	14,39	
18	42,97	179	0,56	14,32	
19	36,48	170	0,22	14,30	

Nr.	Aufg. H_2 in cm^3	Einwirkung Std.	Analyse des Endgases H_2S %	Rest % S. im Bodenkörper	$K = \frac{vH_2S}{vH_2}$
		Einwage: 0,7367 g Sb_2S_3			
1	22,08	100	42,68	26,45	0,74
2	22,31	98	42,47	24,61	0,74
3	25,60	96	42,51	22,50	0,74
4	27,56	101	39,76	20,38	
5	10,09	100	30,13	19,79	
6	10,44	117	21,22	19,36	
7	11,45	109	15,30	19,02	
8	16,50	113	13,11	18,60	
9	18,26	108	9,87	18,25	
10	19,50	110	7,13	17,98	
11	42,31	139	4,87	17,58	
12	40,03	173	3,33	17,32	0,03
13	37,46	164	3,29	17,08	0,03
14	45,82	159	3,18	16,80	0,03
15	47,37	154	3,27	16,50	0,03
16	50,26	161	3,15	16,19	
17	48,94	175	2,98	15,91	
18	49,17	177	2,87	15,64	
19	46,83	170	2,89	15,38	
20	48,14	165	2,06	15,19	
21	52,21	180	1,53	15,03	
22	47,95	172	1,01	14,94	
23	50,16	170	0,56	14,88	
24	46,41	152	0,21	14,86	

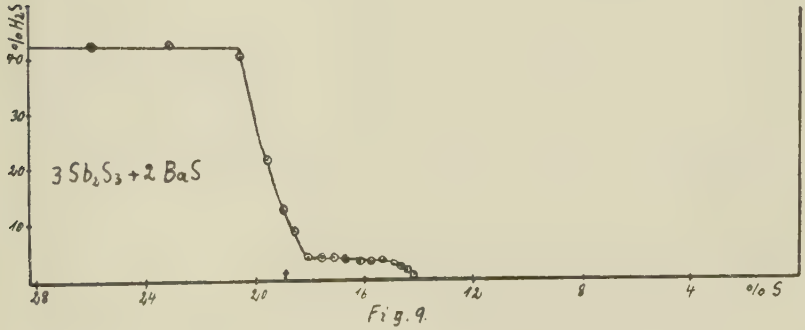

Fig. 9.

Figur 9 (Tab. 11) gibt das Abbaudiagramm eines Präparates 3 Sb_2S_3/2 BaS wieder. Es ist ein Überschuß von Sb_2S_3 vorhanden. Bei einem Schwefelgehalt von 18,15 %, der einer Zusammensetzung des Bodenkörpers 1 Sb_2S_3 · 1 BaS entspricht, beginnt ein horizontaler Kurvenabschnitt. Die der Verbindung 1 Sb_2S_3 · 1 BaS zugehörige Schwefelwasserstoffkonzentration der Gasatmosphäre ist sehr klein, sie beträgt nur zirka 3 %. Der weitere Verlauf der Horizontalen läßt vermuten, daß die Verbindungsbildung des BaS mit Sb_2S_3 der des SrS mit Sb_2S_3 analog ist, und daß die Verbindung Sb_2S_3 · 2 BaS existiert. Ihre Existenz konnte aber u. a. nicht nachgewiesen werden, da der Bodenkörper bei 400° C nicht entschwefelt werden konnte und auch bei höheren Temperaturen nur minimale Mengen Schwefel abgab.

Die vorstehenden Untersuchungen ergaben, daß sich zwischen den Sulfiden die Reaktionen

$$Sb_2S_3 + SrS = Sr(Sb_2S_4)$$
$$Sb_2S_3 + 2SrS = Sr_2(Sb_2S_5)$$
$$Sb_2S_3 + BaS = Ba(Sb_2S_4)$$

abgespielt haben. Es entstanden dabei komplexe Thioverbindungen. Analoge Salze kommen in der Natur vor: der Miargyrit $Ag_2Sb_2S_4$ und der Plumosit $Pb_2Sb_2S_5$[17]).

Es existieren zweifellos in den Erdalkaliantimonsulfidphosphoren dieselben komplexen Thioverbindungen, wie sie in den vorstehenden Präparaten festgestellt wurden. Nach Ansicht von R. Schenck[18]) müssen wichtige Beziehungen bestehen zwischen diesen und den Emissionsbanden der Phosphore. Die Banden von CaS Sb- und SrS Sb-Phosphoren sind eingehend von I. Schaper untersucht worden[19]). Ihre Maxima verschieben sich ebenso wie bei den Wismutphosphoren beim Übergang von CaS als Grundstoff zu SrS nach größeren Wellenlängen. Die Sb α-Banden

---

[17]) C. Guillemain, Diss. Breslau 1898.

[18]) R. Schenck, Z. f. anorg. u. allg. Chemie 211 (1933) 209.

[19]) I. Schaper, Annal. d. Phys. 85 (1928) 913.

liegen bei 530 und 555 mμ und gehören in die fünfte Bandenart, für die aus chemischen Beobachtungen eine 4- bzw. 5-Wertigkeit des Metallatoms angenommen wird, während Bi α nach seiner Bandenart I einem dreiwertigen Atom zugehört. Andererseits entsprechen sich nach Schaper Bi α und die Hitzbande Sb β, die gemäß ihrer Erregungsverteilung gleichfalls in die Bandenart I gehört. Dies abweichende Verhalten der Antimonphosphore gegenüber den Wismutphosphoren ist wohl mit dem Auftreten der zweiten komplexen Thioverbindung — beim Wismut existiert wahrscheinlich nur eine — in Zusammenhang zu bringen. Eine wechselnde Valenzbetätigung des Antimons ist nicht unwahrscheinlich. Für eine genaue Kenntnis der Beziehungen zwischen Chemismus der Phosphore und Lage ihrer Spektralbanden fehlt z. Zt. noch das vergleichbare Beobachtungsmaterial. Es ist vorerst nur möglich, auf wichtige Beobachtungen und Parallelen hinzuweisen.

4. Die Gleichgewichtslagen der Antimon-Erdalkalisulfidmischungen bei verschiedenen Temperaturen.

Schließlich wurden noch an einigen Präparaten die Gleichgewichtseinstellungen bei verschiedenen Temperaturen beobachtet. Es wurden hierzu Mischungen der Komponenten im Molekularverhältnis 1 : 1 und 1 : 20 gewählt. Durch den Einbau größerer Mengen war es möglich, im Bereich der die Horizontalkurven begrenzenden Schwefelkonzentrationen zu bleiben. Dabei war zu berücksichtigen, daß bei steigender Temperatur die Neigung zur Bildung ungesättigter Bodenphasen immer größer wird. Die Einstellung der Gasgleichgewichte erfolgte bei den höheren Temperaturen entsprechend schneller, so bei 507° nach drei Tagen, bei 550° und bei 587° C nach 1½ Tagen.

Es wurden auch hier wieder für Vergleichszwecke zunächst die Gleichgewichte über Sb_2S_3 untersucht.

Tabelle 12.

Gleichgewichtskonstanten des Sb_2S_3 bei verschiedenen Temperaturen.

Temp. i. C.	Aufg. H_2 in cm^3	Einwirkung Std.	Analyse des End gases H_2S %	Rest % S. im Bodenkörper	$K = \frac{vH_2S}{vH_2}$
		Einwage: 0,8038 g			
400°	14,03	112	42,52	27,22	0,74
„	12,91	124	42,61	26,24	log. K. = 0,8690—1
„	36,12	113	42,48	23,51	
450°	16,82	98	51,82	21,96	1,07
„	15,37	96	51,76	20,54	log. K = 0,0306
„	15,95	72	51,96	19,06	
507°	14,76	74	61,81	17,44	1,63
„	18,24	79	62,13	15,42	log. K = 0,2120
552°	12,91	68	68,68	13,84	2,19
					log. K = 0,3410

Tabelle 13.

Temp.	Pélabon	Jellinek u. Zakowski	Britzke u. Kapuntinsky	Eigene Werte
400°				0,74
440°	0,754			
450°				1,07
507°				1,63
510°	0,945			
515°		1,10		
523°			1,12	
555°	1,07			2,19
565°		0,90		

In Tabelle 13 sind die K-Werte des reinen Antimontrisulfids mit den schon früher von Pélabon und anderen Forschern gefundenen Werten verglichen. Sie sind wesentlich höher als jene,

die auf Grund weniger geeigneter Versuchsanordnungen ermittelt wurden. Da aber Dissoziationswärme und Affinität nach ihnen berechnet wurden, bedürfen auch diese einer Korrektur, was um so wichtiger ist.

Tabelle 14.

Gleichgewichtskonstanten von $Sb_2S_3 + 20\ CaS$ bei verschiedenen Temperaturen.

Temp. in Cels.	Aufg. H_2 in cm^3	Einwirkung Std.	Analyse des Endgases H_2S %	Rest % S. im Bodenkörper	$K = \frac{vH_2S}{vH_2}$
		Einwage: 0,4475 g Sb_2S_3			
400°	12,48	110	38,60	26,74	0,63
„	14,13	112	39,04	24,98	log. K = 0,8020—1
„	13,62	115	38,76	23,29	
450°	11,85	119	45,17	21,58	0,83
„	13,44	104	45,27	19,63	log. K = 0,9173—1
„	13,16	98	45,32	17,72	
507°	15,20	96	54,07	15,09	1,18
„	12,31	95	54,44	12,95	log. K = 0,0741
552°	13,67	63	70,84	9,85	2,43
					log. K = 0,3855

Tabelle 15.

Gleichgewichtskonstanten von $Sb_2S_3 + SrS$ bei verschiedenen Temperaturen.

		Einwage: 0,9416 g Sb_2S_3			
400°	58,11	111	41,02	24,66	0,60
„	26,38	113	37,86	23,14	log. K = 0,7803—1
„	12,22	116	37,38	22,45	
450°	13,07	120	43,32	21,59	0,76
„	11,83	105	42,98	20,82	log. K = 0,8803—1
507°	12,50	97	51,70	19,84	1,06
„	11,74	96	51,33	18,93	log. K = 0,0263

Tabelle 16.

Gleichgewichtskonstanten von $Sb_2S_3 + 20\ SrS$ bei verschiedenen Temperaturen.

Temp. in Cels.	Aufg. H_2 in cm_3	Einwirkung Std.	Analyse des Endgases H_2S %	Rest % S. im Bodenkörper	K	$\frac{vH_2S}{vH_2}$
		Einwage: 0,3116 g Sb_2S_3				
400°	40,48	96	10,14	26,39		0,11
„	15,38	112	9,98	25,68	log. K = 0,0493—1	
„	15,06	116	10,10	24,98		
418°	16,21	120	11,59	24,12		0,13
„	14,52	95	11,32	23,36	log. K = 0,1106—1	
„	15,53	90	11,37	22,55		
460°	12,78	92	16,64	21,57		0,20
„	15,20	113	16,82	20,40	log. K = 0,3030—1	
„	13,65	90	16,73	19,35		
516°	10,89	94	23,75	18,16		0,31
„	13,37	76	23,46	16,72	log. K = 0,4894—1	
„	12,04	73	23,54	15,46		
532°	15,40	72	24,79	13,71		0,33
„	11,61	64	24,87	12,38	log. K = 0,5189—1	
548°	10,36	67	27,89	12,05		0,38
„	13,14	68	27,72	10,38	log. K = 0,5856—1	
555°	11,70	68	62,77	7,01		1,68
		Einwage: 0,3629 g Sb_2S_3				
548°	18,33	66	28,03	26,25		
555°	14,21	64	63,08	22,72		
587°	15,85	38	94,17	16,84		

Tabelle 17.

Gleichgewichtskonstanten von $Sb_2S_3 + BaS$ bei verschiedenen Temperaturen.

Temp. in Cels.	Aufg. H_2 in cm^3	Einwirkung Std.	Analyse des Endgases H_2S %	Rest % S. im Bodenkörper	$K = \frac{vH_2S}{vS_2}$
		Einwage: 0,3343 g Sb_2S_3			
400°	80,27	110	9,13	25,14	
„	59,81	118	3,45	24,26	0,04
„	14,48	121	3,38	24,05	0,04
					log. K = 0,5485—2
435°	12,73	138	5,03	23,78	0,05
„	16,09	141	4,92	23,44	log. K = 0,7189—2
510°	13,15	140	9,89	22,88	0,11
„	13,96	144	10,10	22,28	log. K = 0,0455—1

Tabelle 18.

Gleichgewichtskonstanten von $Sb_2S_3 + 20\ BaS$ bei verschiedenen Temperaturen.

		Einwage: 0,0487 g Sb_2S_3			
460°	50,04	141	1,27	26,42	
„	16,30	143	0,95	25,98	0,009
„	15,63	138	0,89	25,58	log. K = 0,9578—3
„	13,37	142	0,86	25,24	
465°	18,42	125	1,19	24,60	0,01
„	13,81	137	1,23	24,10	log. K = 0,0828—2
„	16,13	116	1,17	23,55	
485°	14,58	110	1,35	22,97	0,01
„	16,02	112	1,42	22,30	log. K = 0,1469—2
„	12,12	118	1,38	21,81	

Temp. in Cels.	Aufg. H_2 in cm^3	Einwirkung Std.	Analyse des Endgases H_2S %	Rest % S. im Bodenkörper	$K = \frac{vH_2S}{vH_2}$
		Einwage: 0,0487 g Sb_2S_3			
516°	17,36	107	2,32	20,63	0,02
„	15,51	98	2,24	19,61	0,02
„	14,20	97	2,21	18,69	log. K = 0,3632—2
532°	16,57	78	2,91	17,27	0,03
„	16,23	75	2,82	15,96	log. K = 0,4642—2
„	12,41	73	2,76	14,96	
587°	12,94	62	5,92	12,71	0,06
„	15,36	88	6,07	10,98	log. K = 0,8042—2
„	18,07	49	5,98	7,81	

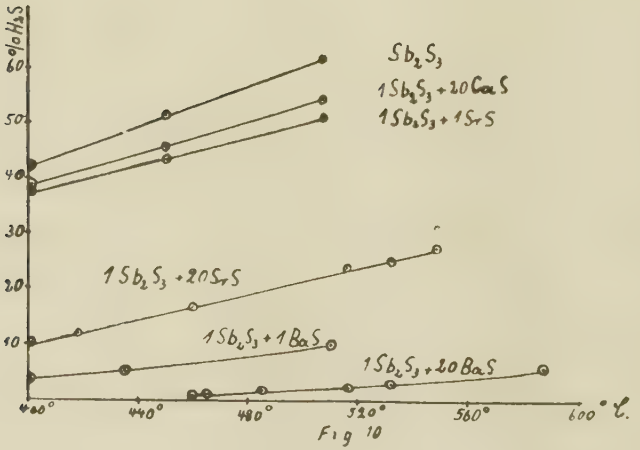

Fig 10

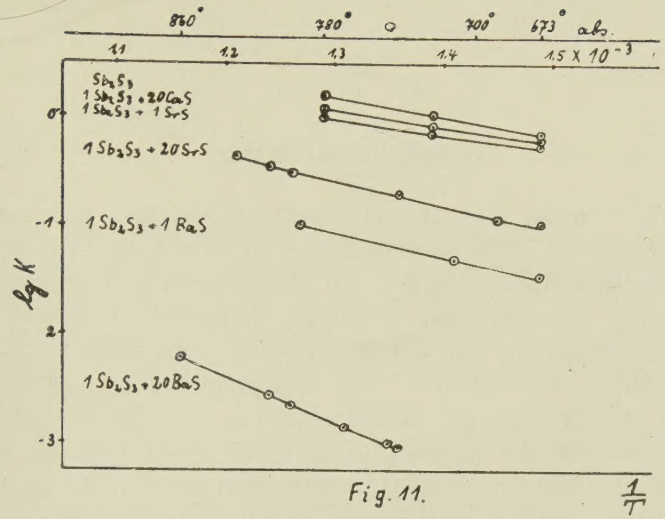

Fig. 11.

Aus den vorstehenden Tabellen und Figur 10 ist zu ersehen, in welcher Weise die H_2S-H_2-Gleichgewichte der untersuchten Systeme durch Änderung der Temperatur verschoben werden. Die zugehörige Figur 11 (Tabellen 14—18) zeigt in graphischer Darstellung die Änderung von log K in einem Temperaturintervall von 400° bis 507° C und höher. Bis zirka 550° C werden die Gleichgewichte durch eine Gerade wiedergegeben (log K). Oberhalb dieser Temperatur zeigen sich am Sb_2S_3 und Mischungen mit CaS und SrS Zersetzungserscheinungen. Es treten plötzlich abnorm hohe H_2S-Konzentrationen auf. Ob diese Erscheinung durch das Schmelzen des Sb_2S_3 (Er : 548° C) verursacht werden, darüber kann keine Aussage gemacht werden. Bei den Ba-Präparaten konnten dagegen auch bei 587°C noch keine abweichenden H_2S-Anteile in der Gasatmosphäre beobachtet werden.

Zusammenfassung.

Es wurden die H_2S-H_2-Gasgleichgewichte über reinem Antimontrisulfid untersucht und ihre Änderung bei Anwesenheit von Erdalkalisulfiden geprüft. Die Untersuchungen ergaben eine Aktivierung des Antimons gegenüber Schwefel. Dabei bildeten sich Thioantimonite von der Zusammensetzung $SrSb_2S_4$, $Sr_2Sb_2S_5$ und $BaSb_2S_4$. Die Existenz einer analogen Verbindung $Ba_2Sb_2S_5$ ist nach den bei höheren Temperaturen an Sb_2S_3/20BaS-Mischungen vorgenommenen Messungen durchaus zu erwarten. Sie konnte aber bei der Hauptversuchstemperatur von 400° C nicht entschwefelt werden. Analoge Verhältnisse liegen auch wahrscheinlich bei den Kaliziumpräparaten vor. Jedoch sind die Festigkeitsunterschiede zwischen diesen und dem reinen Antimontrisulfid so gering, daß eine Identifizierung einer oder mehrerer Verbindungen nicht möglich war. — Es wurden auch die bei höheren Temperaturen herrschenden Gasgleichgewichte über reinem Sb_2S_3 und seinen Mischungen mit Erdalkalisulfiden untersucht und erstere mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen verglichen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck möchte ich auch an dieser Stelle für das mir stets entgegengebrachte fördernde Interesse und Wohlwollen meinen ergebensten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Am 10. April 1903 wurde ich, Wilhelm Kroos, deutscher Reichsangehöriger und evangelischen Bekenntnisses, als Sohn des Schmiedemeisters Hermann Kroos zu Peckeloh geboren. Dortselbst besuchte ich fünf Jahre die Volksschule, danach fünf Jahre die Höhere Privatschule zu Versmold und in Bielefeld vier Jahre die Oberrealschule.

Nach Ablegung der Reifeprüfung im März 1923 studierte ich an der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster und an der Universität zu Wien Chemie. Nach längerer Unterbrechung und Aufenthalt im Ausland setzte ich in Münster mein Studium fort, bestand dort das erste und zweite Verbandsexamen für Chemiker und beendete im Chemischen Institut die vorliegende Arbeit. Die mündliche Doktorprüfung legte ich in Marburg ab.